Docket No.: 50395-234 **PATENT**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
Tooru MORITA, et al.	:	Confirmation Number:
Serial No.:	:	Group Art Unit:
Filed: October 15, 2003	:	Examiner: Unknown

For: POROUS MULTILAYERED HOLLOW FIBER AND FILTRATION MODULE, AND METHOD OF MANUFACTURING POROUS MULTILAYERED HOLLOW FIBER

CLAIM OF PRIORITY AND TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-308606, filed October 23, 2002

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 AJS:tlb
Facsimile: (202) 756-8087
Date: October 15, 2003

MORITA et al.
October 15, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００２年１０月２３日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００２－３０８６０６

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－３０８６０６]

出 願 人
Applicant(s): 住友電工ファインポリマー株式会社

２００３年 ９月１８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今 井 康 夫

出証番号 出証特２００３－３０７６７７３

【書類名】　特許願

【整理番号】　14265

【提出日】　平成14年10月23日

【あて先】　特許庁長官殿

【国際特許分類】　B01D 69/04

B01D 63/06

B01D 69/12

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府泉南郡熊取町大字野田９５０番地　住友電工ファインポリマー株式会社内

【氏名】　森田　徹

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府泉南郡熊取町大字野田９５０番地　住友電工ファインポリマー株式会社内

【氏名】　井田　清志

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府泉南郡熊取町大字野田９５０番地　住友電工ファインポリマー株式会社内

【氏名】　船津　始

【特許出願人】

【識別番号】　599109906

【氏名又は名称】　住友電工ファインポリマー株式会社

【代理人】

【識別番号】　100072660

【弁理士】

【氏名又は名称】　大和田　和美

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　045034

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0205782

【その他】　なお、図面の内、図３，４は写真であるから、図３，図４の見本は物件提出書で、写真は上申書で本日付で別途に提出します。見本と写真との二者択一が審査、権利解釈その他において、必要であれば、見本を選択します。

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　多孔質複層中空糸、該多孔質複層中空糸を備えた濾過モジュール及び多孔質複層中空糸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　外周面側から内周面側に向けて固液分離処理を行う外圧濾過用の多孔質複層中空糸であって、

多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層と、該支持層の外表面の濾過層を備えた複層からなり、上記濾過層の繊維状骨格により囲まれた空孔は上記支持層の空孔より小さく、かつ、

上記濾過層の外表面の各空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を、圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とする、即ち（Ｙ＝Ｌ／Ｘ）とすると、

上記（Ｘ）と上記（Ｙ）が、ＸＹ平面上の下記の１０点を順に結んで囲まれる領域内に存在するように上記（Ｌ）を設定していることを特徴とする多孔質複層中空糸。

（Ｘ，Ｙ）＝（０．０５５，２）（１，１．５）（２，１）（５，０．５）（１０，０．３）（１０，４）（５，６）（２，１０）（１，１５）（０．０５５，２５）

【請求項２】　上記濾過層は、樹脂を１軸延伸あるいは２軸延伸した多孔質シートからなり、該多孔質シートを上記多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブの外周面に密着させて巻き付けて、複層化している請求項１に記載の多孔質複層中空糸。

【請求項３】　上記濾過層をＰＴＦＥ、ＰＥ，ＰＰ等のポリオレフィン系樹脂、ポリイミド、ポリ弗化ビニリデン系樹脂から選択される樹脂より形成している請求項１または請求項２に記載の多孔質複層中空糸。

【請求項４】　上記濾過層の空孔の平均長さを、上記支持層の空孔の平均長さの１％～３０％としている請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の多孔質複層中空糸。

【請求項５】　請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の多孔質複層中

空糸を複数本束ねた集束体を用いてなり、外圧濾過用あるいは浸漬型外圧吸引濾過用として用いられることを特徴とする濾過モジュール。

【請求項６】　多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面上に凹凸を付与した後に、多孔質延伸樹脂シートを巻き付け、該巻き付けと同時あるいは巻き付け後に荷重をかけて上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと上記多孔質延伸樹脂シートとを密着させ、上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと上記多孔質延伸樹脂シートとを焼結一体化することを特徴とする多孔質複層中空糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質複層中空糸、該多孔質複層中空糸を備えた濾過モジュール及び多孔質複層中空糸の製造方法に関し、詳しくは、環境保全分野、医薬・食品分野等の固液分離処理を行う濾過装置等に使用され、ＰＴＦＥ等の多孔質チューブから構成される多孔質複層中空糸の濾過性能を改良するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ＰＴＦＥ（四フッ化エチレン樹脂）からなる多孔質体は、耐薬品性、耐熱性、耐候性、不燃性等に優れる上に、非粘着性、低摩擦係数等の特性を有している。また、多孔質構造であるため、透過性、柔軟性、可撓性、微粒子の捕集・濾過性等にも優れている。このため、ＰＴＦＥからなる材料は、精密化学薬品の濾過、排水処理用のフィルター等の広範な分野で使用されている。

【０００３】

具体的には、多孔質ＰＴＦＥは、柔軟な繊維が三次元網目状に連結された微細な繊維状組織を備え、繊維状骨格に囲まれた多数の空孔が存在しているため、チューブ状あるいはシート状等に成型され、各種フィルター、脱気膜、防水膜等に利用されている。また、これらの多孔質ＰＴＦＥからなるチューブ等を多数集束し、モジュール化することで、固液分離処理を行う濾過モジュールとして用いることもできる。

【０００４】

このような濾過モジュール等に用いられる多孔質ＰＴＦＥからなる濾過用材として、高い濾過性能を得るために種々の提案がなされている。

【０００５】

例えば、特公平４－７５０４４号では、ＰＴＦＥ製連続多孔質チューブの外周面に、ＰＴＦＥ製連続多孔質フィルムを巻着被覆させ、フィルムによって濾過性能を得しめると共にチューブの強度向上を図っている。さらに、多孔質フィルムが０．１μｍ以上の微粒子を除去し得るフィルター機能を有する管状濾材が提案されている。

【０００６】

また、実公平４－３６０７号では、流体をチューブ内側から外側に濾過する濾過材であって、該濾過材が多孔質ＰＴＦＥチューブの外面に、該チューブよりも孔径の小さな多孔質ＰＴＦＥを該チューブの軸方向に対してスパイラル状に巻着し、しかも該巻着フィルム層の外面に更にＰＴＦＥヤーンの網組体による補強層を設けたチューブ状濾過材が提案されている。

【０００７】

さらに、本出願人は、特許第３２２１０９５号では、多孔質ＰＴＦＥチューブの内面に、多孔質ＰＴＦＥシート等の流体透過性シートを熱融着により一体的に固定した多孔質複層中空糸を提案している。

【０００８】

【特許文献１】

特公平４－７５０４４号

【０００９】

【特許文献２】

実公平４－３６０７号

【００１０】

【特許文献３】

特許第３２２１０９５号

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特公平４－７５０４４号では、０．１μｍ以上の微粒子を除去し得るフィルター機能を有しているものの、長時間使用することによりフィルム内に徐々に粒子が詰まり、濾過性能が時間の経過と共に低下するという問題がある。即ち、多孔質フィルムの表面で微粒子を除去するのではなく、ある程度の流量を得るために、空孔の大きさもある程度大きく設定し、多孔質フィルム中を微粒子が通過する際にフィルムの空孔中に粒子が捕捉され、多孔質フィルム全体として０．１μｍの微粒子を除去し得る構成としている。このため、使用初期の濾過性能には優れるものの、時間の経過と共に目詰まりが生じるため、良好な濾過性能を長期間持続できないという問題がある。特に、高濁度溶液を濾過した場合には、急速な目詰まりを起こしやすいという問題がある。

【００１２】

このように、この種の多孔質素材は、繊維の絡み合いで空孔を構成しており、空孔の形状や大きさは多種多様であるため、空孔の孔径の規定は難しく、一般に、規定粒子の捕集率による濾過精度で多孔質素材の性能を規定している。

【００１３】

また、実公平４－３６０７号では、内面から外面に向かって濾過を行い、孔隙の大きなチューブで予備的濾過をなし、巻着フィルム層において濾過の精度を確保するとしている。しかし、濁度の大きい液体を濾過した場合に、大きな粒子等が外面側に抜け出すことができず、予備的濾過を行う内層の多孔質チューブの空孔内に粒子が入り込んだ状態で孔を閉塞してしまうという問題がある。これにより、目詰まりが発生し、液体の透過性が悪くなるという問題がある。また、強度補強のためにヤーンによる網組を最外層に設けているが、濾過性能に効力を発揮するものではなく、網組内に粒子等が入りこみ流量が低下するという問題がある。

【００１４】

このように、多孔質体を用いた濾過膜においては、初期流量と共に、時間経過後の固体粒子の目詰まりによる流量低下が問題となり、これを防ぐことが重要である。即ち、ある程度時間が経過した後の定常状態での濾過性能が重要である。

【００１５】

さらに、特許第３２２１０９５号は、内面から外面に向かって濾過する内圧式濾過において、内面に小孔径高気孔率のシートをラッピング一体化することで濾過性能を向上しているが、内面で中空閉塞を起こすため濁度の大きい液体を濾過する場合には、濾過性能の向上が不十分であり、未だ改良の余地がある。

【００１６】

また、このような多孔質ＰＴＦＥチューブによる濾過において、濾過寿命を伸ばすために、チューブの内周面やチューブの空孔内等に付着した粒子を逆洗浄により取り除くことが一般に行われている。しかし、濾過層の表面ではなく、チューブ等の厚みも含めた濾過層全体として粒子を捕捉する構成とすると、多孔質チューブの空孔内に入りこんだ粒子は、逆洗浄を行っても容易に取り除くことができず、濾過性能の回復が困難となる問題がある。

【００１７】

多孔質チューブ等の空孔内への粒子の入りこみを防ぐためには、表面の孔を小さくすることが考えられるが、その際、延伸倍率を小さくするため同時に空孔率が小さくなる。よって、流体の透過性が悪化するという問題がある。

【００１８】

また、上記多孔質ＰＴＦＥチューブは、平滑なＰＴＦＥチューブの上に、単にＰＴＦＥシートを巻き付けているだけであるため、内外圧、屈曲等に対する耐久性が十分でない。耐久性向上のために編組して補強等しているが、補強するとそこに粒子（ＳＳ分：浮遊粒子）が堆積し、流量が低下するという問題がある。

【００１９】

本発明は上記した問題に鑑みてなされたものであり、高濁度の溶液を濾過しても、多孔質材の空孔内に固体粒子等が目詰まりせず、時間経過に伴う流量の低下を防止できると共に、逆洗浄により濾過性能が容易に回復し、良好な濾過性能を長期間に渡って持続できる多孔質複層中空糸及び濾過モジュールを提供することを課題とし、かつ、多孔質膜の内外圧や屈曲等に対する耐久性の向上を図る多孔質複層中空糸の製造方法を提供することを課題としている。

【００２０】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、外周面側から内周面側に向けて固液分離処理を行う外圧濾過用の多孔質複層中空糸であって、　多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層と、該支持層の外表面の濾過層を備えた複層からなり、上記濾過層の繊維状骨格により囲まれた空孔は上記支持層の空孔より小さく、かつ、

上記濾過層の外表面の各空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を、圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とする、即ち（Ｙ＝Ｌ／Ｘ）とすると、

上記（Ｘ）と上記（Ｙ）が、ＸＹ平面上の下記の１０点を順に結んで囲まれる領域内に存在するように上記（Ｌ）を設定していることを特徴とする多孔質複層中空糸。

（Ｘ，Ｙ）＝（０．０５５，２）（１，１．５）（２，１）（５，０．５）（１０，０．３）（１０，４）（５，６）（２，１０）（１，１５）（０．０５５，２５）

【００２１】

本発明者は、鋭意研究の結果、多孔質体の空孔内への固体粒子等の目詰まりの問題は、濾過層の最表面である濾過面に多数存在する繊維状骨格により囲まれた各空孔の最大長さに大きく依存していることを見出した。また、長期的に良好な濾過性能を得るには、初期の流量と共に、一定時間経過後の定常状態での流量が特に重要であることを見出した。

【００２２】

即ち、上記ＰＴＦＥのような延伸多孔質体は、柔軟な繊維が三次元網目状に連結された微細な繊維状組織を備え、繊維状骨格に囲まれた多数の空孔が存在している。繊維状骨格により囲まれた空孔はスリット形状等の細長いものが多いため、確実に固液を分離するには、濾過層に存在する空孔の平均孔径や空孔率で規定するのではなく、空孔の最大長さで規定するのが良いことを見出した。特に、濾過層の外周面での空孔の最大長さが重要であり、固体粒子を濾過層の表面でカットできる構成としている。なお、空孔の最大長さとは、空孔を構成する空間部分の最大横断長さ、即ち、樹脂部及びそれに連結する繊維で構成される空孔の外周

上の２点を結ぶ距離の最大値を指す。

【００２３】

具体的に説明すると、従来は、濾過層にある程度の厚みを持たせることにより、三次元網目状とされた空孔内で濾過層の厚みも含めた層全体として粒子を捕捉するものであったため、時間の経過につれて、徐々に空孔内に粒子が蓄積し目詰まりを起こし、濾過層全体として流量が低下するという問題があった。しかし、本発明では、外圧濾過用の多孔質複層中空糸において、外層を濾過層とし、該濾過層の外表面に多数存在する空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を上記のように設定し、固液分離処理の初期段階後の定常状態において、分離する固体粒子が上記空孔内へ不可逆的に捕捉されることがなく逆洗浄等により容易に除去できる小さい長さに設定している。即ち、最適な濾過圧、逆洗圧で行う固液分離処理の初期段階での流量低下を終えた定常状態において、濾過層及び支持層中の空孔内への不可逆的な粒子捕捉が実質的に起こらないような設定としている。このため、ほとんどの固体粒子を濾過層の外周面で跳ね返すことができると共に、目詰まりも生じず、液体の透過性をも維持することができる。

【００２４】

即ち、濾過層の外表面の各空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）（μｍ）を、圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）（μｍ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とし、濾過層の構成を規定している。本発明者は、鋭意実験を積み重ねた結果、図１に示すように、上記（Ｘ）と上記（Ｙ）が、ＸＹ平面上の下記のＡ～Ｊの１０点を順に結んで囲まれる領域Ｍ内に存在するように上記（Ｌ）を設定している。（Ｘ，Ｙ）＝Ａ（０．０５５，２）、Ｂ（１，１．５）、Ｃ（２，１）、Ｄ（５，０．５）、Ｅ（１０，０．３）、Ｆ（１０，４）、Ｇ（５，６）、Ｈ（２，１０）、Ｉ（１，１５）、Ｊ（０．０５５，２５）。これにより、固液分離処理の初期段階後の定常状態において、分離する固体粒子が空孔内へ捕捉されず濾過性能を高められることを見出した。

【００２５】

高濁度の溶液を濾過しても、多数の固体粒子を濾過層の外表面でカットでき、

固体粒子が濾過層及び支持層中の空孔内に入り込むことがないため、目詰まりにより空孔が閉塞することがなく、濾液のみを濾過層及び支持層中に透過することができ、時間経過に伴う流量低下を防止することができる。よって、初期状態と定常状態との流量変化が少なく、定常状態に達した後も良好な濾過性能を長期間に渡って安定して持続することができる。

【００２６】

また、多少の固体粒子が濾過層の表面に付着等することがあった場合でも、濾過層及び支持層の内部にまで固体粒子が入り込むことがないため、逆洗浄を行うことにより、付着した固体粒子を容易に取り除くことができ、濾過性能を容易に回復させることができる。

【００２７】

繊維状骨格により囲まれた各空孔は、スリット状等で軸方向等の一方向に細長い形状が一般的であるが、網目状、ひし形、楕円形状、円形状等でも良く、延伸倍率や加工法等によって適宜変更することができる。なお、平均最大長さとは、濾過層の外周面の各空孔の最大長さの平均値を指し、濾過層の外周面を拡大したＳＥＭ画像上で測定することができる。

【００２８】

外圧濾過用としているのは、内圧濾過用として、内層の内周面で固体粒子をカットする構成とすると、高濁度溶液を濾過する場合、多孔質複層中空糸の中空内に固体粒子が高濃度で存在することとなり、中空閉塞を起こし中空糸内の流量が低下するためである。

【００２９】　濾過層は、樹脂を１軸延伸あるいは２軸延伸した多孔質シートからなり、該多孔質シートを上記多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブの外周面に密着させて巻き付けて、複層化していることが好ましい。

【００３０】

外層である濾過層をシートの巻き付け構造としているのは、多孔質シートは１軸延伸、２軸延伸共に行いやすく、表面の空孔の形状や大きさ等の調整が容易である上に、薄膜での積層が容易であるためである。内層の支持層は押出成形されたチューブとすることで、成形性も良く、ある程度の厚みを有し十分な強度を持

たせやすく、空孔率も大きくしやすくなる。支持層、濾過層共に、少なくとも１軸方向に延伸されていれば良く、チューブの軸方向や周方向、径方向等に延伸することができる。軸方向等の１軸、又は軸方向と周方向の２軸等とすることができる。延伸倍率は、適宜設定することができるが、押出成形チューブの場合、軸方向には５０％～７００％、周方向には５％～１００％、多孔質シートの場合、長手方向には５０％～１０００％、横方向には５０％～２５００％とすることができる。特に、多孔質シートを用いると、横方向の延伸が容易であるため、チューブ状に巻きつけたときに、周方向の強度を向上することができ、散気等による膜の揺れや逆洗浄による圧力負荷に対する耐久性を向上することができる。

【００３１】

さらに、多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層と濾過層は一体化され、互いの空孔が三次元的に連通しているため、良好な透過性を得ることができる。多孔質シートは、多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブの外周面全面を覆うように巻着され、複層あるいは単層とすることができ、１枚あるいは複数枚のシートを用いて漏れがないように多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブの外周面を完全に覆っていれば良い。

【００３２】

濾過層はＰＴＦＥ、ＰＥ，ＰＰ等のポリオレフィン系樹脂、ポリイミド、ポリ弗化ビニリデン系樹脂から選択される樹脂より形成していることが好ましい。延伸加工が容易であり、耐薬品性等に優れ、ＰＴＦＥとの一体成形が可能な上記樹脂を用いることができる。特に、支持層である多孔質延伸ＰＴＦＥとの成形性の点より、濾過層も、支持層と同材質であるＰＴＦＥが好ましい。

【００３３】

濾過層の外周面に多数存在する各空孔の平均最大長さは、支持層中に多数存在する繊維状骨格により囲まれた各空孔の平均最大長さより小さくしていることが好ましく、具体的には、濾過層の空孔の平均長さを、上記支持層の空孔の平均長さの１％～３０％としているのが良く、できるだけ小さくしている方が良い。これにより、外周面側から内周面側への透過性を高めることができる。

【００３４】

濾過層の外表面において、該外表面の全表面積に対する上記空孔の面積占有率が、例えば画像処理等により４０％～６０％であることが好ましい。空孔の最大長さが小さくても、空孔の面積占有率がある程度大きいと、流量を減らすこともなく、効率良く、濾過性能を向上することができる。

【００３５】

濾過層の空孔率は５０％～８０％であり、支持層の空孔率は５０％～８５％であることが好ましい。これにより、強度とのバランスを保ちながら、中空糸の外周面側から内周面側への透過性をさらに高めることができる。空孔率が小さすぎると流量が低下しやすく、空孔率が大きすぎると強度が低下しやすい。

【００３６】

濾過層の厚みは５μｍ～１００μｍであることが好ましい。これは、上記範囲より小さいと濾過層の形成が困難であり、上記範囲より大きくしても濾過性能向上への影響は望み難いためである。支持層の厚みは０．１ｍｍ～１０ｍｍであることが好ましい。これにより、軸方向、径方向、周方向のいずれにおいても良好な強度を得ることができ、内外圧や屈曲等に対する耐久性を向上することができる。なお、支持層の内径は０．３ｍｍ～１０ｍｍであることが好ましい。

【００３７】

また、本発明は、本発明のの多孔質複層中空糸を複数本束ねた集束体を用いてなり、外圧濾過用あるいは浸漬型外圧吸引濾過用として用いられることを特徴とする濾過モジュールを提供している。

【００３８】

具体的には、多孔質複層中空糸を複数本束ねて集束体とされ、多孔質複層中空糸相互の間隙が封止用樹脂により封止され、必要時には、該集束体は外筒内に収納され、該集束体の少なくとも一端と外筒との間隙が上記同様に封止用樹脂により封止された濾過モジュール等として用いることができる。本発明の多孔質複層中空糸を用いているため、外圧濾過用あるいは浸漬型外圧吸引濾過用として好適に用いることができる。集束体が外筒内に収納されたものを外圧濾過用、外筒がなく集束体のみからなるものを浸漬型外圧吸引濾過用としている。

【００３９】

具体的には、濾過一般に適用することができ、特に濁度の濃い排水処理に有効である。例えば、浄水処理では、粉末活性炭と組み合わせて用いることができる。粉末活性炭により非常に微小な溶存有機物を吸着し、該溶存有機物を吸着した後の粉末活性炭を多孔質複層中空糸で濾過する構成が好適である。また、下水処理では、タンク内で菌体を繁殖させ、ここに下水を導入し、菌体が下水中の汚染成分を分解してクリーンにする。その後、この菌体を多孔質複層中空糸で濾過する構成が好適である。油水分離では、各種機械、装置の洗浄排水（洗浄液）の中には除去された油分が油滴となって存在する。また、これに界面活性剤が混入しエマルジョン化しているものが存在する。これらを多孔質複層中空糸で濾過し、回収再利用するのが好適である。

【００４０】

さらに、本発明は、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面上に凹凸を付与した後に、多孔質延伸樹脂シートを巻き付け、該巻き付けと同時あるいは巻き付け後に荷重をかけて上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと上記多孔質延伸樹脂シートとを密着させ、上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと上記多孔質延伸樹脂シートとを焼結一体化することを特徴とする多孔質複層中空糸の製造方法を提供している。

【００４１】

このように、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面上に微細な凹凸を付与することで、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと多孔質延伸樹脂シートとの位置ずれを防止できると共に、シート巻き付け時あるいは巻き付け後に荷重をかけているため、シートの浮きを防止することができるため、両者の密着性を高めることができる。また、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと多孔質延伸樹脂シートとは、焼成したものでも良いし、未焼成のものでも良い。各々を完全に焼成させていない場合は、より強固に一体化することができる。良好な密着状態で、部分的に未焼成とした両者を焼結すると、良好な密着状態を得ることができる。以上より、内外圧、屈曲等に対する十分な耐久性を得ることができる。また、網組等の補強層を用いていないため、網組内に固体粒子が詰まることもなく、時間の経過に伴う流量の低下が生じることもない。

【００４２】

上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ及び上記多孔質延伸樹脂シートの融点以上の温度で焼結することにより、両者をより強固に融着一体化することができる。

【００４３】

多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面の微細な凹凸は、火炎処理により施されていることが好ましい。これにより、チューブの性能に影響を及ぼすことなく良好な凹凸状態と得ることができる。その他、レーザー照射やプラズマ照射、ＰＦＡ，ＦＥＰ等のフッ素樹脂系ディスパージョンの塗布等の物理的手段、化学的手段を施すことで、密着性を高めても良い。微細な凹凸は多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面全面に施されていることが好ましいが、部分的、断続的に施されていても良く、２０～２００μｍ程度が良い。

【００４４】

多孔質延伸樹脂シートの巻き付けと同時あるいは巻き付け後に荷重をかける方法としては、シートを巻き付け後、チューブ全体をダイスに通す方法が挙げられ、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと多孔質延伸樹脂シートとがずれたり破損しないように、均一に適度な荷重をかけることができれば良い。

【００４５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

図２乃至図６は、本発明の第１実施形態の多孔質複層中空糸１０を示す。

多孔質複層中空糸１０は、円筒状の多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層１１の外周面１１ａ上に、濾過層１２を備えた複層からなる。具体的には、押出成形された多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層１１の外周面１１ａに、多孔質延伸ＰＴＦＥシートを密着させて巻き付けて形成された濾過層１２を最外層として一体的に備えた二層構造としている。多孔質複層中空糸１０において濾過層１２の外周面１２ａ側から支持層１１の内周面１１ｂ側に向けて固液分離処理を行う外圧濾過用として用いられるものである。

【００４６】

濾過層１２及び支持層１１は、共にＰＴＦＥからなる多孔質体であるため、柔軟な繊維ｆが三次元網目状に連結された微細な繊維状組織を備え、繊維状骨格に

囲まれた多数の空孔１１Ａ、１２Ａが存在している。濾過層１２及び支持層１１は一体化されており、互いの空孔１１Ａ、１２Ａが三次元的に連通し、多孔質複層中空糸１０において濾過層１２の外周面１２ａ側から支持層１１の内周面１１ｂ側に透過性を有する構造としている。

【００４７】

図３は、多孔質複層中空糸１０の軸方向の断面及び内周面の拡大写真（１００倍）である。写真上の最外層の薄層が濾過層１２の断面であり、その下の層が支持層１１の断面である。写真下部は支持層１１の内周面１１ｂである。また、図４は、多孔質複層中空糸１０の軸方向の断面のさらなる拡大写真（５００倍）である。写真上方は濾過層１２の断面を示し、写真の下方は支持層１１の断面を示す。なお、図からもわかるように、支持層１１の方が空孔率が大きく、空孔の大きさも大きく、濾過層１２の空孔は非常に小さいものであることがわかる。

【００４８】

繊維状骨格により囲まれた各空孔１１Ａ、１２Ａはスリット形状、楕円形状等の種々の形状が混在しているが、支持層１１及び濾過層１２を構成するＰＴＦＥチューブ及びＰＴＦＥシートは共に延伸されているため、幅方向に対して長さ方向の方が大きい略スリット形状のものが主として存在している。具体的には、ＰＴＦＥチューブはチューブの軸方向に５００％１軸に延伸され、ＰＴＦＥシートは軸方向に２００％、横方向に１０００％の２軸に延伸されている。

【００４９】

本発明では、濾過層１２の外周面１２ａの各空孔１２Ａを囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）（μｍ）を、圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）（μｍ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とする、即ち（Ｙ＝Ｌ／Ｘ）とし、濾過層１２の構成を規定している。

【００５０】

図１に示すように、上記（Ｘ）と上記（Ｙ）が、ＸＹ平面上の下記Ａ～Ｊの１０点を順に結んで囲まれる領域Ｍ（図中斜線部）内に存在するように上記（Ｌ）を設定している。（Ｘ，Ｙ）＝点Ａ（０．０５５，２）、点Ｂ（１，１．５）、点Ｃ（２，１）、点Ｄ（５，０．５）、点Ｅ（１０，０．３）、点Ｆ（１０，４

）、点Ｇ（５，６）、点Ｈ（２，１０）、点Ｉ（１，１５）、点Ｊ（０．０５５，２５）。

これにより、固液分離処理の初期段階後の定常状態において、分離する固体粒子が空孔１２Ａ内へ捕捉されない小さい長さに設定している。即ち、濾過層１２の外周面１２ａの各空孔１２Ａを囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を、溶液中の多数の固体粒子が濾過層１２の外周面１２ａでカットでき、固体粒子が濾過層１２及び支持層１１中の空孔１２Ａ、１１Ａ内に不可逆的に入り込まないような長さに設定している。なお、繊維状骨格の最大長さとは、空孔を構成する空間部分の最大横断長さ、即ち、互いに連結する繊維で構成される空孔の外周上の２点を結ぶ距離の最大値を指す。

【００５１】

即ち、濾過層１２の外周面１２ａに存在する各空孔１２Ａを囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）は２．５μｍ以下とし、濾過層１２は、捕捉粒子として粒径（Ｘ）が０．２μｍのビーズを圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％であるため、ＲＦＬ値（Ｙ）は１２．５となる。（Ｘ，Ｙ）＝（０．２，１２．５）は領域Ｍ内に存在している。

【００５２】

また、濾過層１２の外周面１２ａにおいて、外周面１２ａの全周面積に対する空孔１２Ａの面積占有率を５０％としている。さらに、支持層１１中に存在する空孔１１Ａの平均最大長さは２０μｍ～５０μｍ程度としている。面積占有率、繊維状骨格の平均最大長さは、電子顕微鏡写真からの手計算もしくは画像処理ソフトにより算出している。

【００５３】

また、濾過層１２の空孔率は６０％とし、支持層１１の空孔率は８０％としている。濾過層１２の厚みは６０μｍとし、支持層１１の厚みは０．５ｍｍとし、チューブ内径は１ｍｍとしている。

【００５４】

第１実施形態の多孔質複層中空糸１０は、排水中の汚れ成分を除去するための濾過用の膜であり、固液分離により捕集・分離する汚れ成分からなる固体粒子の

平均粒径は０．１μｍ～５μｍ程度のものを想定している。

【００５５】

このように、多孔質複層中空糸１０は、圧濾過用の多孔質チューブであり、最外層を濾過層１２とし、濾過層１２の外周面１２ａに多数存在する空孔１２Ａを囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を上記のように設定しているため、溶液中のほとんどの固体粒子Ｓを濾過層１２の外周面１２ａで跳ね返し、固体粒子Ｓが濾過層１２及び支持層１１中の空孔内１２Ａ、１１Ａに不可逆的に入り込むのを防止することができる。よって、目詰まりを生じることもなく、濾過層１２及び支持層１１中には濾液のみを透過させることができ、時間経過に伴う流量低下を防止することができ、初期状態と定常状態との流量変化が少なく、良好な濾過性能を長期間に渡って持続することができる。

【００５６】

また、一定期間使用した後に、多孔質複層中空糸１０において、支持層１１の内周面１１ｂ側から濾過層１２の外周面１２ａ側に向かって流体を流通させ、逆洗浄を行うことにより、濾過層１２の外周面１２ａ等に付着した固体粒子Ｓを容易に取り除くことができ、濾過性能を容易に回復させることができる。

【００５７】

上記実施形態では、濾過層を構成する樹脂をＰＴＦＥとしているが、ＰＥ，ＰＰ等のポリオレフィン系樹脂、ポリイミド、ポリ弗化ビニリデン系樹脂から選択される樹脂とすることもできる。また、支持層及び濾過層共に、少なくとも１軸方向に延伸されていれば良く、チューブの軸方向あるいは周方向等に延伸バランスを考慮して適宜１軸、２軸等に延伸することができる。なお、濾過層を押出成形チューブとすることもできる。

【００５８】

図７は、多孔質複層中空糸１０を複数本束ねた集束体を用いてなる濾過モジュール２０を示す。

濾過モジュール２０は、外圧濾過用として用いられるものであり、多孔質複層中空糸１０を複数本束ねて集束体２１を備えている。集束体２１は外筒２２内に収納され、集束体２１の両端２１Ａ、２１Ｂにおいて、多孔質複層中空糸１０相

互の間隙が封止用樹脂２３により封止されている。また、集束体２１の両端２１Ａ、２１Ｂと外筒２２との間隙も同様に封止用樹脂２３により封止されている。

【００５９】

濾過モジュール２０の両端は開口されており、固液分離処理される原液は、図中矢印に示すように、外筒２２の側面から供給され、集束体２１の上端２１Ａ側及び集束体２１の下端２１Ｂ側に向かって流れながら多孔質複層中空糸１０により濾過され、固体粒子が除去された濾過液は多孔質複層中空糸１０の内周側を流通し、集束体２１の上端２１Ａ側及び集束体２１の下端２１Ｂ側から導出される。また、固形粒子等を含む濁液は、外筒２２に設けられた排出口から図中矢印に示すように排出される。なお、多孔質複層中空糸１０を複数本束ねた集束体を用いて、浸漬型外圧吸引濾過用の濾過モジュールとすることもできる。

【００６０】

このように、濾過モジュール２０は、複数の本発明の多孔質複層中空糸１０を備えているため、非常に高精度の濾過が可能であり、特に、外圧濾過用あるいは浸漬型吸引濾過用として好適に用いられる。

【００６１】

以下、図８に示すように、本発明の多孔質複層中空糸の製造方法について詳述する。

まず、押出成形により得られた多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０を準備する。この多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０の外周面３０ａを完全に焼成させずに、所定の延伸倍率にて延伸されている。

【００６２】

次に、外周面３０ａを未焼成として延伸した多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０の外周面３０ａの全面に渡って、プロパンガス１．２Ｌ／ｍｉｎ、空気１１Ｌ／ｍｉｎ、スピード１．７ｍ／分の条件で、火炎処理をほどこし、外周面３０ａ全面に均等に１００μｍ程度の微細な凹凸を付与する。

【００６３】

そして、多孔質延伸樹脂シート３１を準備する。この多孔質延伸樹脂シート３１は、完全に焼成させずに、所定の延伸倍率にて延伸されている。多孔質延伸樹

脂シート３１は、幅１０ｍｍ、厚み３０μｍとし、細長い長方形状とし、ＰＴＦＥ製としている。

【００６４】

その後、未焼成の多孔質延伸樹脂シート３１を、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０の外周面３０ａ上に螺旋状に重ね合わせながら巻き付ける。多孔質延伸樹脂シート３１が、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０の外周面３０ａの全面を漏れなく覆うように巻着する。

【００６５】

シートを巻き付け後に、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０と多孔質延伸樹脂シート３１との積層体３２を、内径がφ１．８ｍｍのダイス３５に通し、積層体３２の全周面に均一に、チューブの径方向に０．５ｋｇｆ程度の荷重をかける。荷重をかけて多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０と多孔質延伸樹脂シート３１とを密着させる。

【００６６】

このように密着した状態で、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０及び多孔質延伸樹脂シート３１の融点（ＰＴＦＥの融点は約３２７℃）以上の温度である３５０℃で２０分間焼結し、両者を融着一体化する。

【００６７】

このように、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０の外周面３０ａに微細な凹凸を施しているため、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ３０と多孔質延伸樹脂シート３１との位置ずれが生じない上に、荷重をかけて密着させているため、多孔質延伸樹脂シート３１の浮きを防止することができ、良好な密着状態で両者を一体化することができる。

【００６８】

なお、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブは、例えば、ＰＴＦＥファインパウダーにナフサ等の液状潤滑剤をブレンドし、押出成形等によりチューブ状とした後に、液状潤滑剤を除去せずに、あるいは乾燥除去後に、少なくとも１軸方向に延伸する。熱収縮防止状態で焼結温度の約３２７℃以上に加熱することにより、延伸した構造を焼結固定すると、強度が向上した空孔径が０．１～１０μｍ程度の多孔

質延伸ＰＴＦＥチューブを得ることができる。多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと多孔質延伸樹脂シートとは焼成させたものを用いても良い。

【００６９】

また、多孔質延伸ＰＴＦＥシートは、以下のような従来公知の種々の方法等により得ることができる。①ＰＴＦＥのペースト押出により得られる未焼結成形体を融点以下の温度で延伸し、その後、焼結する方法。②焼結されたＰＴＦＥ成形体を徐冷し、結晶化を高めた後、所定の延伸倍率に１軸延伸する方法。③ＰＴＦＥファインパウダーのペースト押出によって得られる未焼結成形体を、そのファインパウダーの粉末の融点以下で、該ファインパウダーから得られる成形品（焼結体）の融点以上の温度において、示差走査熱量計（ＤＳＣ）における結晶融解図上、上記ファインパウダーの吸熱ピークの変化を生ぜず、かつ、該成形体の比重が２．０以上となるように加熱処理した後に、該粉末の融点以下の温度で延伸する方法。④数平均分子量が１００万以下であるＰＴＦＥファインパウダーのペースト押出によって得られる成形体を焼結後熱処理して結晶化度を高めた後、次いで少なくとも１軸方向に延伸する方法。このように、ペースト押出機により押出し、またはカレンダーロール等により圧延し、あるいは押出した後圧延する等してシート状とすることができる。他の樹脂を用いた場合にも、同様な方法で多孔質延伸ＰＴＦＥシートを得ることができる。

【００７０】

ＰＴＦＥファインパウダーは、数平均分子量が５０万以上、好ましくは２００万～２０００万のものが良い。また、ペースト押出法では、ＰＴＦＥ１００重量部に対して液状潤滑剤を１５～４０重量部配合して押出成形するのが良い。

【００７１】

延伸については、シート状あるいはチューブ状の多孔質体を、通常の方法で機械的に引き伸ばして行うことができる。例えば、シートの場合、１つのロールから他のロールへと巻き取る際に、巻き取り速度を送り速度より大きくしたり、あるいはシートの相対する２辺を掴んでその間隔を広げるように引き伸ばす等により延伸することができる。チューブの場合、その長さ方向（軸方向）に引き伸ばすのが容易である。その他、多段延伸、逐次２軸延伸、同時２軸延伸等の各種延

伸法により延伸することができる。延伸温度は、通常、焼結体の融点以下の温度（０℃～３００℃程度）で行われる。比較的空孔の孔径が大きく空孔率の高い多孔質体を得るには低温での延伸が良く、比較的空孔の孔径が小さく緻密な多孔質体を得るには高温での延伸が良い。延伸した多孔質体は、そのままで使用しても良いし、高い寸法安定性が要求される場合、延伸した両端を固定等することで延伸した状態を緊張下に保って２００℃～３００℃の温度で１～３０分程度熱処理しても良い。また、ファインパウダーの融点以上の温度、例えば３５０℃から５５０℃程度に保った加熱炉中で、数１０秒から数分程度保持し焼結することにより、さらに寸法安定性を高めることもできる。上記のような延伸温度や、ＰＴＦＥの結晶化度、延伸倍率等の条件を組み合わせることにより、上記空孔の最大長さ等を調整することができる。

【００７２】

上記実施形態では、２枚のシートを用いて略半周ずつ巻着しているが、シートの枚数は１枚でも良いし、２枚以上でも良い。また、シートはチューブの外周を略１回巻きあるいは２回巻等としても良く、単層あるいは複層のシートの積層により濾過層を形成することができる。

【００７３】

また、多孔質延伸樹脂シートはチューブの軸方向に１軸延伸したものを用いるとチューブの外周面に巻つけやすくなる。なお、多孔質延伸樹脂シートの形状も巻き付け状況に応じて設定することができ、チューブの軸方向に対してスパイラル状に巻着しても良い。

【００７４】

また、上記実施形態では、シートを巻き付け後に荷重をかけているが、シートに張力をかけて巻き付けと同時に荷重をかけても良い。

【００７５】

以下、本発明の多孔質複層中空糸の実施例、比較例について詳述する。

（実施例１）

本発明の多孔質複層中空糸とした。

内径１ｍｍ、外径２ｍｍ、空孔率８０％、平均・最大繊維長４０μｍの多孔質

延伸ＰＴＦＥチューブを支持層とした。支持層の捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径が２μｍのビーズを用いた場合９０％であった。

また、厚み３０μｍ、幅１０ｍｍ、空孔率６０％、平均・最大繊維長（空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ））が２．５μｍの多孔質延伸ＰＴＦＥシートを濾過層とした。濾過層の捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径（Ｘ）が０．２μｍのビーズを用いた場合９０％であった。即ち、ＲＦＬ値（Ｙ）は１２．５であり、（Ｘ，Ｙ）＝（０．２，１２．５）は領域Ｍ内に存在した。

【００７６】

上記多孔質延伸ＰＴＦＥチューブ及び多孔質延伸ＰＴＦＥシートを専用のラッピング装置にセットした。多孔質延伸ＰＴＦＥチューブをラインスピード２ｍ／分で流し、その上にテンションコントロールを行いながら多孔質延伸ＰＴＦＥシートを連続的にラッピングした。ラッピングはハーフラップで行った。

その後、雰囲気温度を３５０℃に設定したトンネル炉に通し、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブと多孔質延伸ＰＴＦＥシートを熱融着一体化し、多孔質複層中空糸を得た。成形後の多孔質複層中空糸全体の空孔率は６８％であった。また、ＳＥＭで測定した外表面の平均・最大繊維長は２．５μｍであった。得られた多孔質複層中空糸の特性を下記の表１に示す。

【００７７】

（実施例２）

本発明の多孔質複層中空糸とした。

内径１ｍｍ、外径２ｍｍ、空孔率８０％、平均・最大繊維長４０μｍの多孔質延伸ＰＴＦＥチューブを支持層とした。支持層の捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径が２μｍのビーズを用いた場合９０％であった。

また、厚み３０μｍ、幅１０ｍｍ、空孔率７５％、平均・最大繊維長（空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ））が１５μｍの多孔質延伸ＰＴＦＥシートを濾過層とした。濾過層の捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径（Ｘ）が５μｍのビーズを用いた場合９０％であった。即ち、ＲＦＬ値（Ｙ）は３であり、（Ｘ，Ｙ）＝（５，３）は領域Ｍ内に存在した。

【００７８】

（比較例１）

多孔質延伸ＰＴＦＥチューブは、内径１ｍｍ、外径２ｍｍ、平均・最大繊維長（空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ））１５μｍの均一膜とし、捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径（Ｘ）が０．２μｍのビーズを用いた場合９０％であった。即ち、ＲＦＬ値（Ｙ）は７５であり、（Ｘ，Ｙ）＝（０．２，７５）は領域Ｍの範囲外であった。

【００７９】

（比較例２）

多孔質延伸ＰＴＦＥチューブは、内径１ｍｍ、外径２ｍｍ、空孔率８０％、平均・最大繊維長（空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ））６０μｍの均一膜とし、捕集性能は、濾過圧０．１ＭＰａで捕捉粒子として粒径（Ｘ）が５μｍのビーズを用いた場合９０％であった。即ち、ＲＦＬ値（Ｙ）は１２であり、（Ｘ，Ｙ）＝（５，１２）は領域Ｍの範囲外であった。

【００８０】

【表１】

多孔質複層中空糸膜		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
内径	(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0
外径	(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0
空孔率	(%)	68	45	75	80
空孔の平均最大長さ(SEM)	(μm)	2.5	15	15	60
バブルポイント(IPA)	(kPa)	110	90	10	10

【００８１】

各実施例と比較例の（Ｘ，Ｙ）の値と領域Ｍの関係を図９に示す。実施例１、２は領域Ｍ内に存在していることがわかる。

【００８２】

図１０に示すように、上記表１の各多孔質複層中空糸４０を２０本束ねて集束体４１とし、一端側４１ａをエポキシ樹脂４２で集束一体化させモジュール化して濾過モジュール４３を得た。もう一端側４１ｂは、ヒートシール４４で封止した。

【００８３】

図１１に示す濾過実験装置５０により、各多孔質複層中空糸４０を用いた濾過モジュール４３について、濾過実験を行った。濾過実験装置５０は、処理される原液５１が供給・貯留された濾過槽５２内に濾過モジュール４３が浸漬されており、濾過モジュール４３により濾過された濾液は吸引ポンプ５３で吸引され、濾過槽５２から排出される構成としている。吸引ポンプ５３と濾過モジュール４３の間には真空計５４が設置されている。また、濾過槽５２には、ブロワー５５と連結された散気管５６が浸漬されており、濾過槽５２の原液５１中に散気できる構成としている。

【００８４】

（実験１）（実施例１、比較例１）

濾過条件は、設定濾過流量を０．３ｍ／ｄａｙとした。水温は２０℃～２８℃（後述する図１２のグラフは２５℃補正値）とした。また、１回／３０分の頻度、１００ｋＰａの圧力、３０秒間の条件で逆洗浄を行った。散気条件は、空気量２０Ｌ／ｍｉｎ、１回／３０分とした。

【００８５】

（原液）

浄水施設から採取した浄化処理前の原水へ、原水に溶存有機物を吸着させるための粉末活性炭を１０ｍｇ／Ｌとなるように添加した状態で濾過処理を行った。粉末活性炭の粒径は５～１０μｍであった。また、菌体の繁殖を防止するため次亜塩素酸ナトリウム水溶液（３０ｍｇ／Ｌ）を間歇的に添加した。

【００８６】

図１２は、実施例１、比較例１の濾過モジュールを用いた濾過実験の経過日数と膜間差圧（吸引圧）の関係を示す。なお、定流量運転を実施し、流量（０．３ｍ／ｄａｙ）が一定になるように圧力を調整した。目詰まりが生じると、膜間差圧の値が大きくなる。処理水の性状としては、原水は濁度が１５、濾過処理を行った濾過水はいずれも濁度が０であった。

【００８７】

表１及び図１２に示すように、実施例１は、濾過層の外周面の空孔を囲む繊維

状骨格の平均最大長さ（Ｌ）が２．５μｍであり、初期段階での流量低下を終えた定常状態において濾過層中の空孔内への不可逆的な粒子捕捉が実質起こらないような長さに設定しているため、濾過を開始してから最初の８日～１０日程度までは、やや膜間差圧の値が大きいものの、それ以降は、膜間差圧は２０ｋＰａでほぼ一定値となっており、一定時間経過後は、安定して良好な濾過性能を実現していることが確認できた。

【００８８】

一方、比較例１は、空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）が１５μｍと大きかったため、固体粒子が空孔内に入りこみ、経過日数の増加に伴い、膜間差圧の値が大きくなっており、時間の経過に伴い目詰まりが徐々にひどくなり、濾過性能の悪化が大きかった。また、実施例１は、比較例１に対してバブルポイントの値も大きかった。

【００８９】

（実験２）（実施例２、比較例２）

濾過条件は、設定濾過流量を０．６ｍ／ｄａｙとした。水温は２５℃～２７℃（後述する図１３のグラフは２５℃補正値）とした。また、１回／３０分の頻度、１００ｋＰａの圧力、３０秒間の条件で逆洗浄を行った。散気条件は、常時、空気量２０Ｌ／ｍｉｎとした。

【００９０】

（原液）

排水処理用の活性汚泥（ＭＬＳＳ　１００００ｍｇ／Ｌ）を用いた。

【００９１】

図１３は、実施例２、比較例２の濾過モジュールを用いた濾過実験の経過日数と膜間差圧（吸引圧）の関係を示す。なお、定流量運転を実施し、流量（０．６ｍ／ｄａｙ）が一定になるように圧力を調整した。目詰まりが生じると、膜間差圧の値が大きくなる。処理水の性状としては、原水は濁度が２０、濾過処理を行った濾過水はいずれも濁度が０であった。

【００９２】

表１及び図１３に示すように、実施例１は、濾過層の外周面の空孔を囲む繊維

状骨格の平均最大長さ（Ｌ）が１５μｍであり、初期段階での流量低下を終えた定常状態において濾過層中の空孔内への不可逆的な粒子捕捉が実質起こらないような長さに設定しているため、濾過を開始してから最初の８日～１０日程度までは、やや膜間差圧の値が大きいものの、それ以降は、膜間差圧は３０ｋＰａでほぼ一定値となっており、一定時間経過後は、安定して良好な濾過性能を実現していることが確認できた。

【００９３】

一方、比較例２は、空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）が４０μｍと大きかったため、固体粒子が空孔内に入りこみ、経過日数の増加に伴い、膜間差圧の値が大きくなっており、時間の経過に伴い目詰まりが徐々にひどくなり、濾過性能の悪化が大きかった。また、実施例１は、比較例１に対してバブルポイントの値も大きかった。

【００９４】

【発明の効果】

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、外圧濾過用の多孔質複層中空糸において、外層を濾過層とし、該濾過層の外周面に多数存在する空孔の最大長さを、上述したように、固液分離処理の初期段階後の定常状態において、分離する固体粒子が上記空孔内へ不可逆的に捕捉されることがなく逆洗浄等により容易に除去できる小さい長さに設定している。即ち、上記空孔の最大長さを溶液中の多数の固体粒子を濾過層の表面でカットでき、固体粒子が濾過層及び支持層中の空孔内に入り込まないような構成としている。このため、ほとんどの固体粒子を濾過層の外周面で跳ね返すことができ、固体粒子が濾過層及び支持層中の空孔内に入り込むのを防止することができる。

【００９５】

よって、種々の形状の固形分を含み固形分の大きさの分布が広い高濁度の溶液、特に平均粒径の大きな固体粒子を含む溶液を濾過しても、空孔内に固体粒子が入り込むことがなく、目詰まりを生じず空孔の閉塞が起こらないため、時間経過に伴う流量低下を防止することができる、

【００９６】

その結果、初期状態と定常状態との流量変化が少なく、定常状態に達した後も良好な濾過性能を長期間に渡って持続することができる。また、付着した固体粒子を容易に取り除くことができるため、逆洗浄、散気、薬品洗浄等を行うことにより、濾過性能を容易に回復させることができる。よって、数ヶ月、数年単位に渡って使用されるようなフィルター等に特に好適である。

【００９７】

さらに、支持層と濾過層が強固に融着一体化しており、逆洗浄、散気等による機械的負荷に長期に渡って耐えることができる。また、ＰＴＦＥ等の耐薬品性に優れた素材により形成されているため、強酸、強アルカリ液等にも適用可能である。耐熱性にも優れている。

【００９８】

また、本発明の製造方法によれば、多孔質延伸ＰＴＦＥチューブの外周面上に凹凸を付与することで、チューブとその外周に巻きつけるシートとの位置ずれを防止できると共に、シート巻き付け時あるいは巻き付け後に荷重をかけているため、シートの浮きを防止することができる。さらに、両者の密着性を高めた状態で、部分的に未焼成とした両者を融点以上の温度で焼結しているため、両者を強固に融着一体化することができる。よって、内外圧、屈曲等に対する十分な耐久性を得ることができる。

【００９９】

さらに、本発明の濾過モジュールは、本発明の多孔質複層中空糸を用いているため、高精度の濾過が可能であり、耐久性にも優れており、外圧濾過用あるいは浸漬型吸引濾過用として好適に用いることができる。よって、醗酵プロセスの除菌・除濁（酵素・アミノ酸精製）、動物細胞の培養濾過等の医薬・醗酵・食品分野、高濁度排水処理、廃酸・廃アルカリ処理等の環境保全分野等に好適に用いることができる。

【０１００】

具体的には、下排水処理における固液分離、産業排水処理（固液分離）、工業用水道水濾過、プール水濾過、河川水濾過、海水濾過、食品工業等における用水濾過及び製品の清澄濾過、酒・ビール・ワイン等の濾過（特に生製品）、製薬・

食品等におけるファーメンターからの菌体分離、染色工業における用水及び溶解染料の濾過、ＲＯ膜における純水製造プロセス（海水の淡水化を含む）における前処理濾過、イオン交換膜を用いたプロセスにおける前処理濾過、イオン交換樹脂を用いた純水製造プロセスにおける前処理濾過等に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　濾過層の外表面の各空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を、圧力０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とした時の、上記（Ｘ）と上記（Ｙ）及び領域Ｍの関係を示す図である。

【図２】　（Ａ）（Ｂ）は、多孔質複層中空糸の概略構成図である。

【図３】　多孔質複層中空糸の軸方向の断面及び内周面の拡大写真（１００倍）である。

【図４】　多孔質複層中空糸の軸方向の断面の拡大写真（５００倍）である。

【図５】　固液分離処理される固体粒子と、濾過層の外周面の空孔の最大長さを示す図である。

【図６】　本発明の多孔質複層中空糸による、濾過状況を示す図である。

【図７】　濾過モジュールの構成を示す図である。

【図８】　（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）（Ｄ）は、本発明の多孔質複層中空糸の製造方法の説明図である。

【図９】　実施例及び比較例の（Ｘ，Ｙ）と領域Ｍの関係を示す図である。

【図１０】　実施例、比較例で用いた濾過モジュールの概略図である。

【図１１】　濾過実験装置の概略構成図である。

【図１２】　実施例１、比較例１の濾過実験の結果を示し、経過日数と膜間差圧の関係を示すグラフである。

【図１３】　実施例２、比較例２の濾過実験の結果を示し、経過日数と膜間差圧の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

１０　多孔質複層中空糸

１１　支持層

１１Ａ、１２Ａ　空孔

１２　濾過層

１２ａ　外周面

２０　濾過モジュール

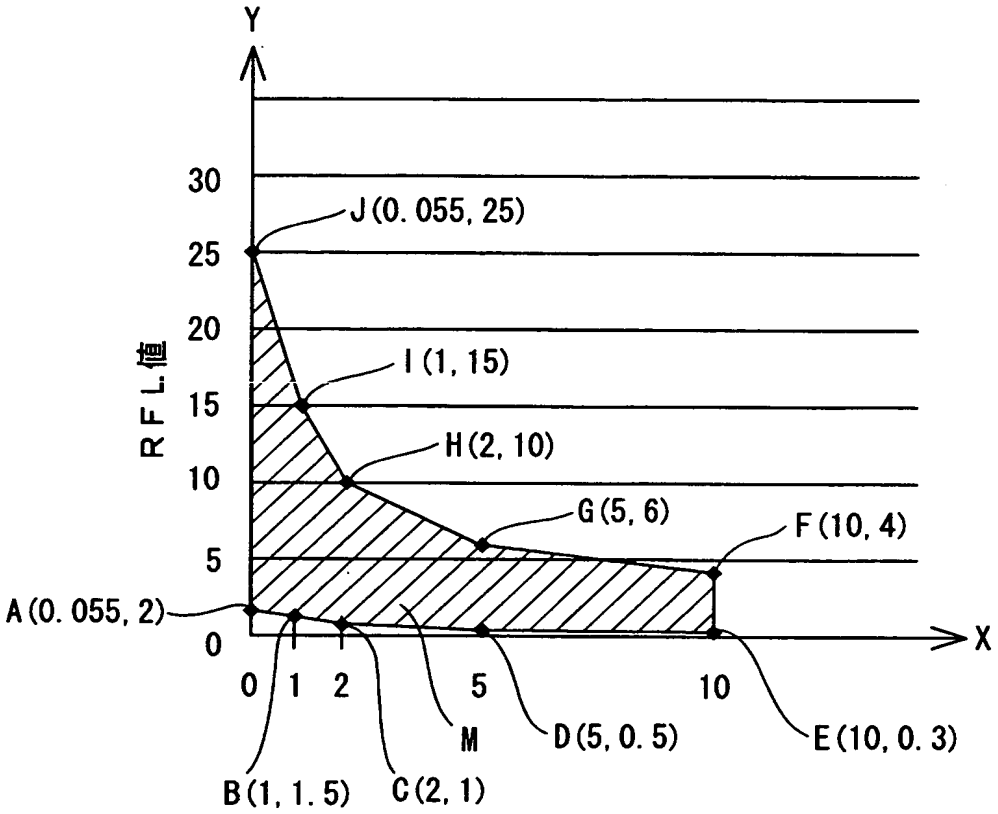
Ｌ　空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ

Ｓ　固体粒子

ｆ　繊維

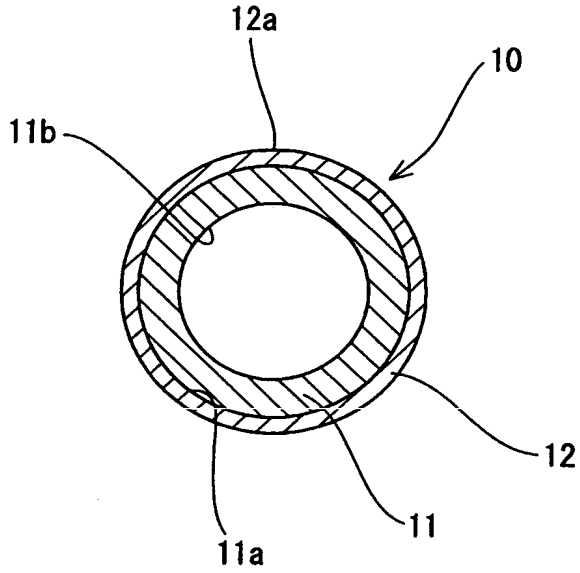
【書類名】　図面

【図１】

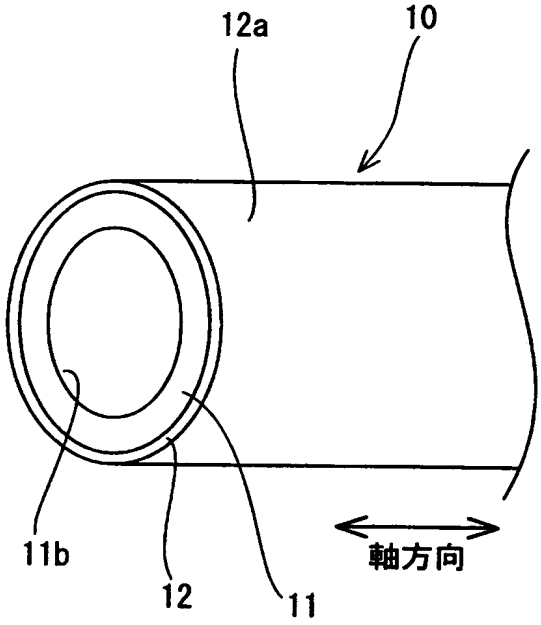

Y
30
25
20
15
10
5
0
RFL値
J(0.055, 25)
I(1, 15)
H(2, 10)
G(5, 6)
F(10, 4)
A(0.055, 2)
X
0
1
2
5
10
M
D(5, 0.5)
E(10, 0.3)
B(1, 1.5)
C(2, 1)
捕捉粒子の粒径

【図２】

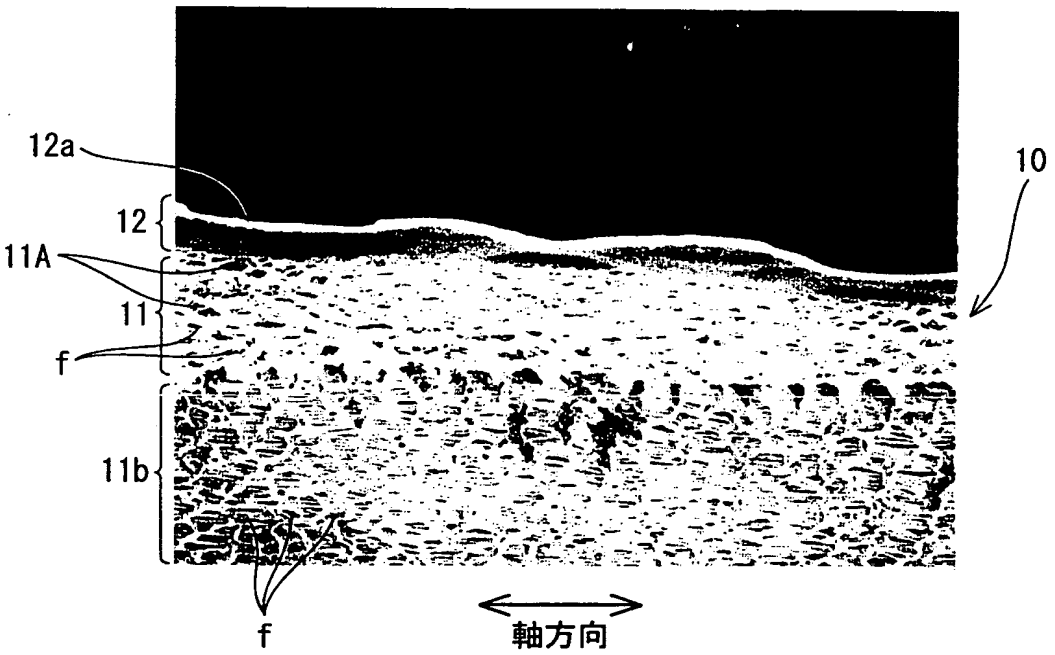
（Ａ）



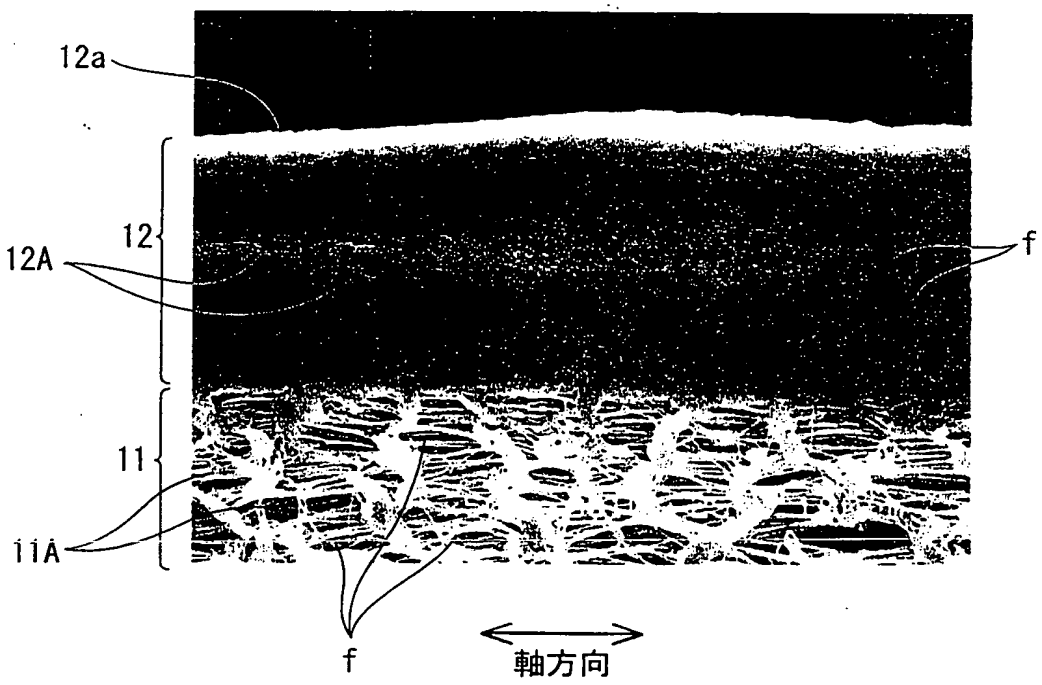
（Ｂ）



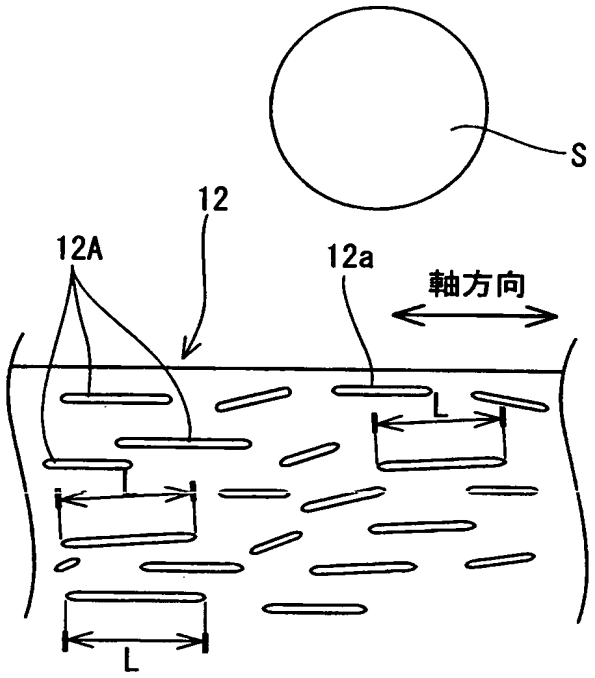
【図３】



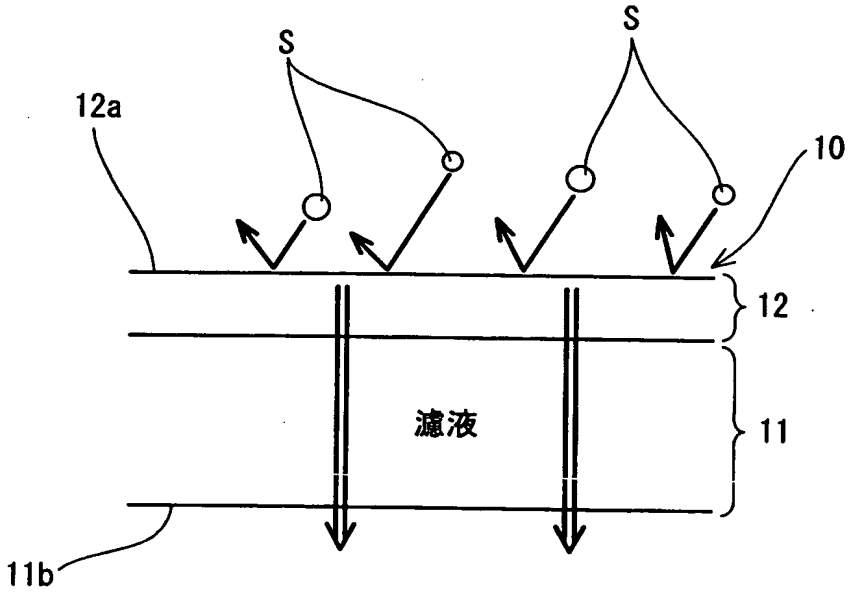
【図４】



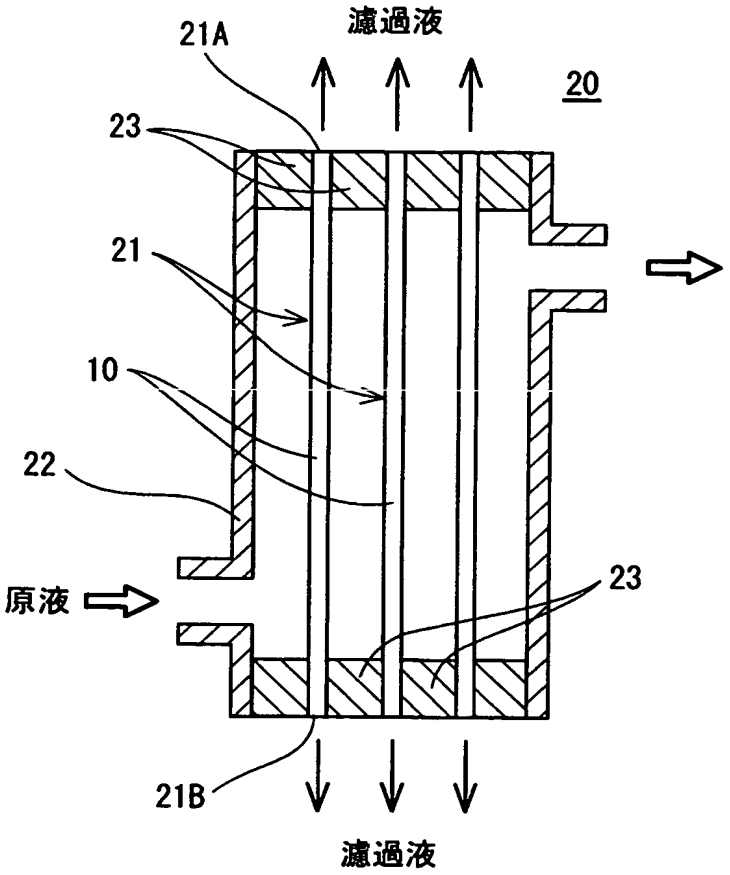
【図５】



【図６】

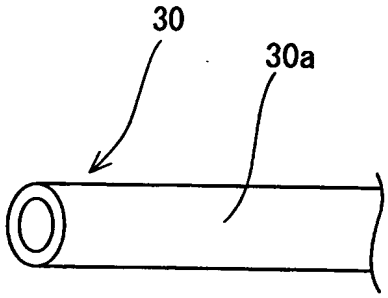


【図７】

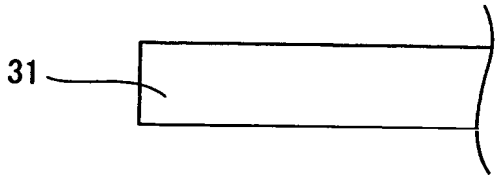


【図８】

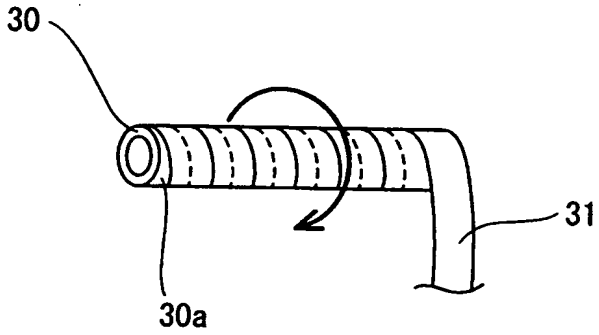
（Ａ）



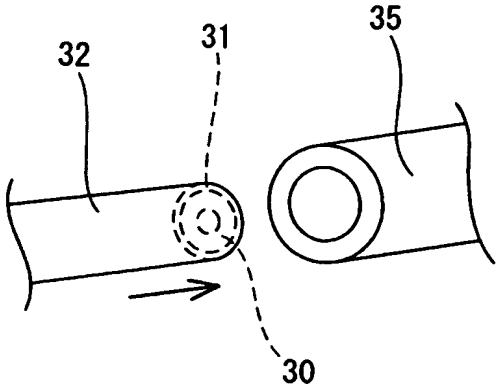
（Ｂ）



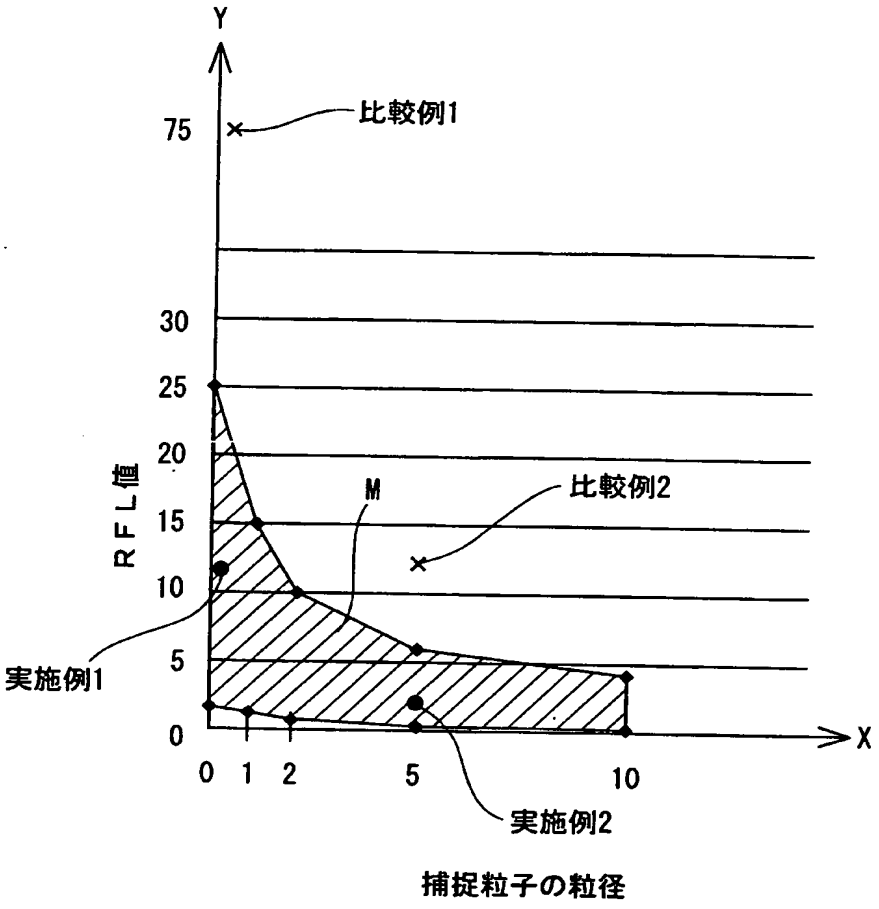
（Ｃ）



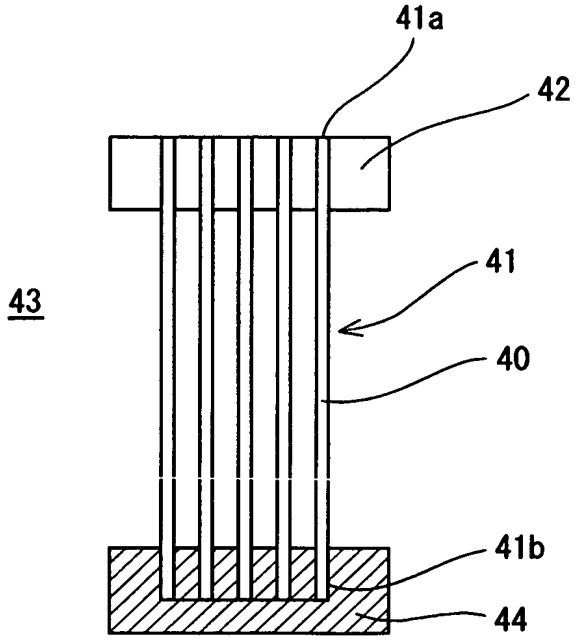
（Ｄ）



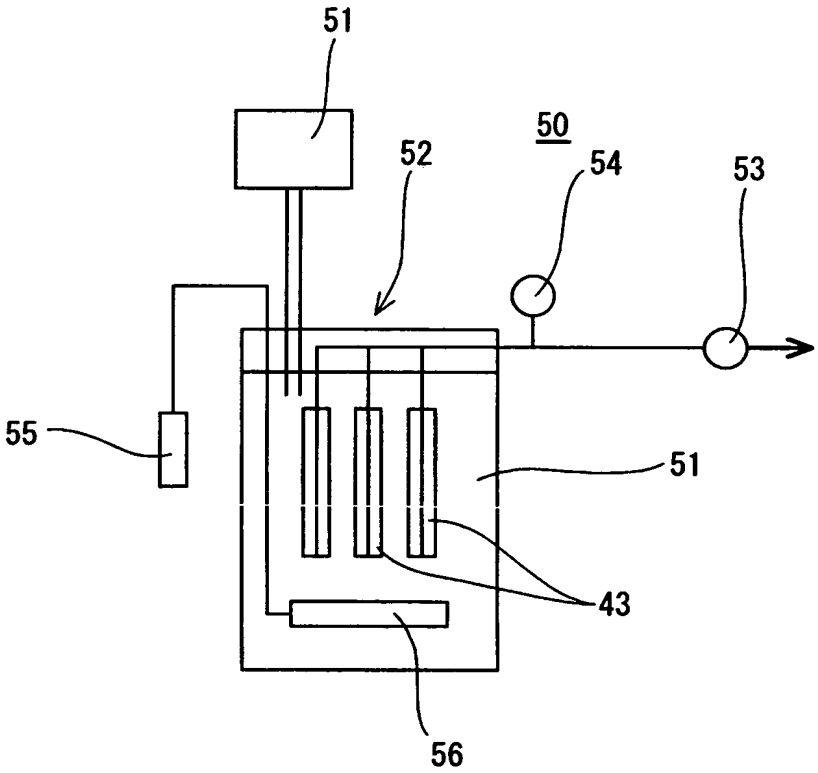
【図９】


Y
75
比較例1
30
25
20
15
10
5
0
RFL値
M
比較例2
実施例1
X
0
1
2
5
10
実施例2
捕捉粒子の粒径

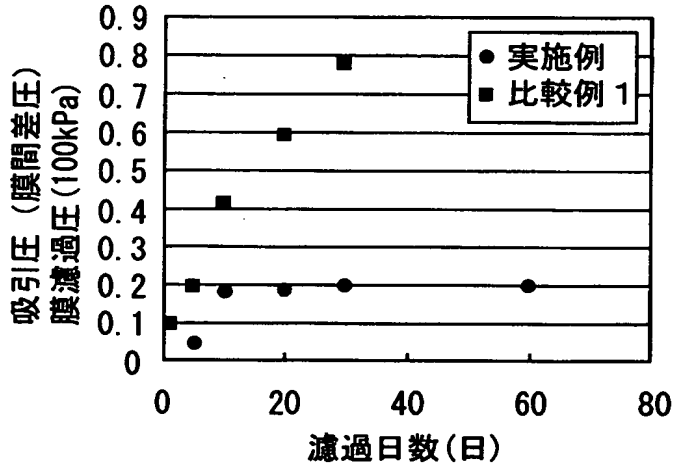
【図１０】



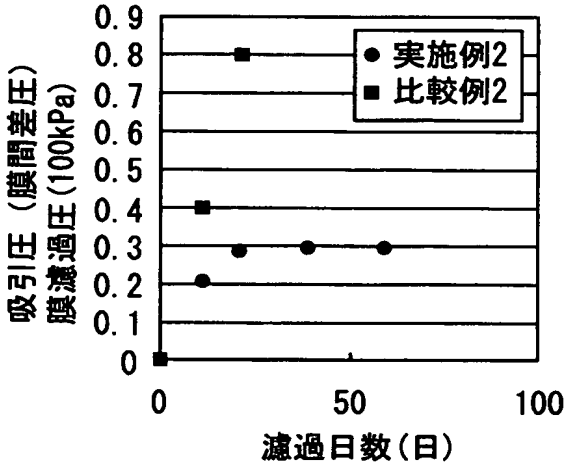
【図１１】



【図１２】


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
吸引圧（膜間差圧）
膜濾過圧(100kPa)
0
20
40
60
80
濾過日数(日)
● 実施例
■ 比較例１

【図１３】


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
吸引圧（膜間差圧）
膜濾過圧(100kPa)
0
50
100
濾過日数(日)
● 実施例2
■ 比較例2

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　高濁度の溶液を濾過しても、多孔質材の空孔内に固体粒子等が目詰まりせず、時間経過に伴う流量の低下を防止できると共に、逆洗浄により濾過性能が容易に回復し、良好な濾過性能を長期間に渡って持続可能とする。

【解決手段】　外圧濾過用の多孔質複層中空糸において、多孔質延伸ＰＴＦＥ製のチューブからなる支持層と、該支持層の外表面の濾過層を備えた複層からなり、濾過層の繊維状骨格により囲まれた空孔は支持層の空孔より小さく、かつ、濾過層の外表面の各空孔を囲む繊維状骨格の平均最大長さ（Ｌ）を、０．１ＭＰａで加圧濾過した時の粒子捕捉率が９０％以上の場合の捕捉粒子の粒径（Ｘ）で除した値をＲＦＬ値（Ｙ）とすると、上記（Ｘ）と上記（Ｙ）が、ＸＹ平面上の領域M内に存在するように上記（Ｌ）を設定し、固液分離処理の初期段階後の定常状態において、分離する固体粒子が上記空孔内へ捕捉されない小さい長さに設定する。

【選択図】　図１

特願２００２－３０８６０６

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［５９９１０９９０６］

１．変更年月日　　１９９９年　８月　４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　大阪府泉南郡熊取町大字野田９５０番地
氏　名　　住友電工ファインポリマー株式会社